

# RETOUR D'EXPERIENCE DU VIEILLISSEMENT DE GEOSYNTHETIQUES DE 15 ANS D'AGE

## FEEDBACK FROM AGING OF 15 YEARS OLD GEOSYNTHETICS

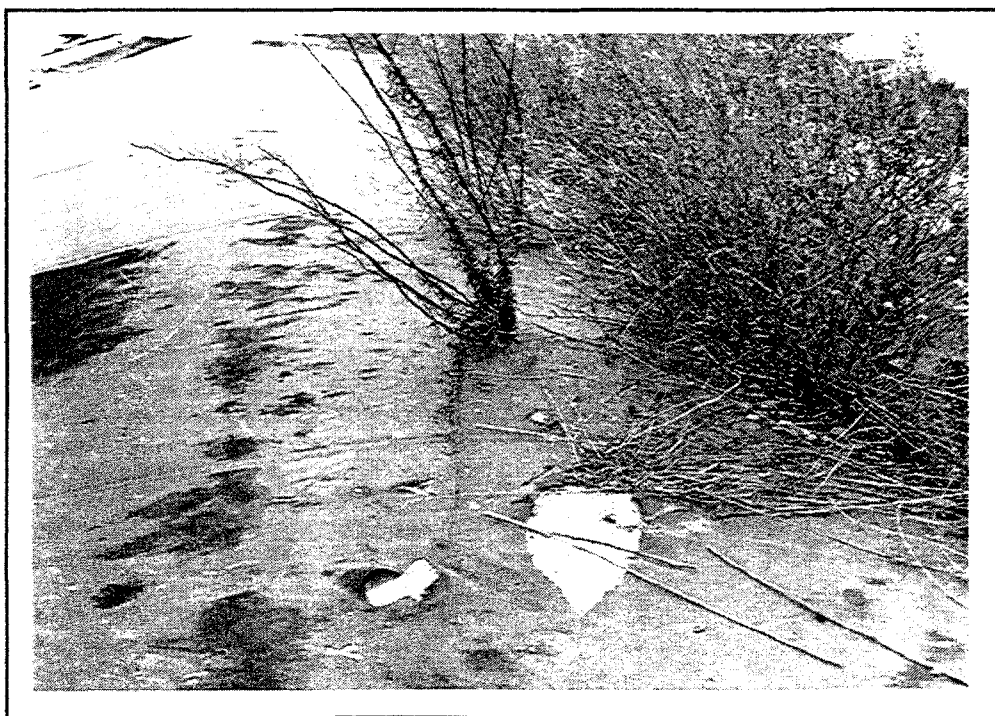
H. BAROUDI  
Ph. FORNAGE  
A. THOUZEAU  
Ph. COTTOUR  
INERIS

### RESUME

L'article présente l'étude du système d'étanchéité d'un bassin de décantation de produits chimiques dans un site industriel. L'étanchéité était assurée par une géomembrane PVC, protégée par un géotextile. Des mesures de déformation ont été réalisées in situ. Sur des échantillons prélevés, des essais mécaniques et analytiques ont permis d'élucider des mécanismes de vieillissement de la géomembrane, exposée aux UV et au dépôt chimique depuis 15 ans.

### ABSTRACT

*The paper presents the study of the lining system of tailings settling pond. The barrier consisted of a PVC geomembrane, protected by a geotextile. Strain measurements were carried out in-situ. Mechanical and analytical testing were performed on samples taken from the site. They allowed to elucidate some aging mechanisms of the geomembrane, exposed to UV and to chemicals for 15 years.*



## 1 DESCRIPTION DU SITE

### 1.1 Historique

Le site industriel se situe dans le sud de la France. L'entreprise, créée au XIX<sup>ème</sup> siècle, a cessé son activité depuis cinq ans. Elle avait pour activité principale la fabrication d'engrais nitrés et phosphatés. Les différents procédés de fabrication nécessitaient l'utilisation d'une quantité d'eau importante. A partir de 1979 a été créé un bassin de décantation, constitué de deux enceintes, permettant de recycler l'eau. Les effluents solides étaient stabilisés à la chaux, et l'eau surnageante était réutilisée dans le process.

### 1.2 Description du bassin

L'étanchéité des deux bassins est assurée par une géomembrane noire en PVC plastifié, constituée de lés soudés. Cette dernière est protégée du poinçonnement par un géotextile non tissé sur toute la surface du bassin. Un drainage inférieur a été prévu pour évacuer les eaux qui remontent à la surface à partir du printemps. La couche de drainage en fond de bassin a été réalisée à l'aide de scories de granulométrie décroissante (cf figure 1).

Des prélèvements d'échantillons solides ont été effectués au fond d'un des bassins en vue d'analyses au laboratoire (figure 2)

Ces analyses ont révélé la présence de divers composés (Cu, Ni, Pb, Ag, As, P, NH<sub>4</sub>, CN, SO<sub>4</sub>). Le pH est de l'ordre de 4,5.

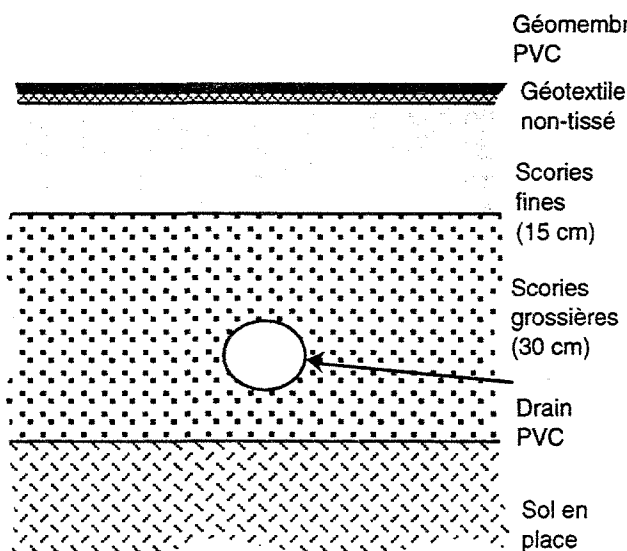


Fig. 1 : Coupe schématique du fond du bassin

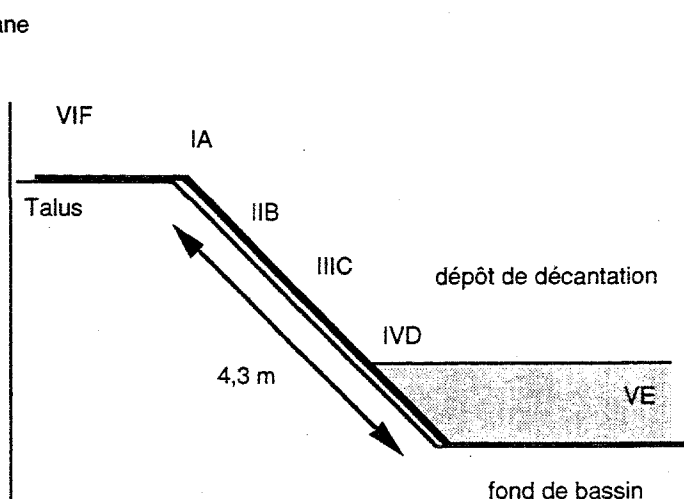


Fig. 2 Coupe du bassin et identification des points de prélèvement

## 2. ESSAIS SUR SITE

### 2.1 Description de l'état de la géomembrane et tests des soudures

La membrane a, dans son ensemble, souffert de l'abandon du site depuis 5 ans et des zones de protection d'étanchéité ont été retrouvées déchirées ou en mauvais état général, vraisemblablement à cause du vent ou du vandalisme. Une partie du fond de bassin a été dégagée pour permettre l'examen de plusieurs lés entiers de membrane, du bord extérieur du talus au fond du bassin.

Sur la partie dégagée, il a été observé les défauts suivants : la membrane a été poinçonnée par des graviers de 15 à 25 mm de diamètre affleurant sur la couche de scories fines ; des déchirements ponctuels ont été causés par des empreintes de chaussures de travail dans la couche d'apprêt lors de sa pose.

La vérification de l'étanchéité des soudures a été faite, à la cloche à vide, sur toutes les parties rectilignes du support. Les soudures ont bien tenu, sauf aux points particuliers marqués par un poinçonnement de la membrane.

### 2.2 Mesures des déformations in situ

Des essais de mesures de déformation de la géomembrane ont été réalisés in situ. La mesure consiste à coller une jauge de déformation et ensuite à découper la membrane autour de celle-ci (principe de libération des contraintes). Pour mettre en oeuvre ces essais, trois lés ont été choisis sur le talus des bassins. Les valeurs mesurées sur les jauges disposées "verticalement" (direction haut-bas du talus) sont assez dispersées autour d'une moyenne de 0,4 mm d'allongement pour une longueur de 1 mètre. Les valeurs

obtenues avec les jauges disposées "horizontalement" sont plus faibles dans le lé central que dans les lés limitrophes (cf figure 3).

Globalement, ces très faibles déformations mesurées in situ s'expliqueraient par le fait que la membrane a été peu sollicitée mécaniquement.

### 3. ANALYSES AU LABORATOIRE

#### 3.1 Analyse de l'épaisseur de la géomembrane

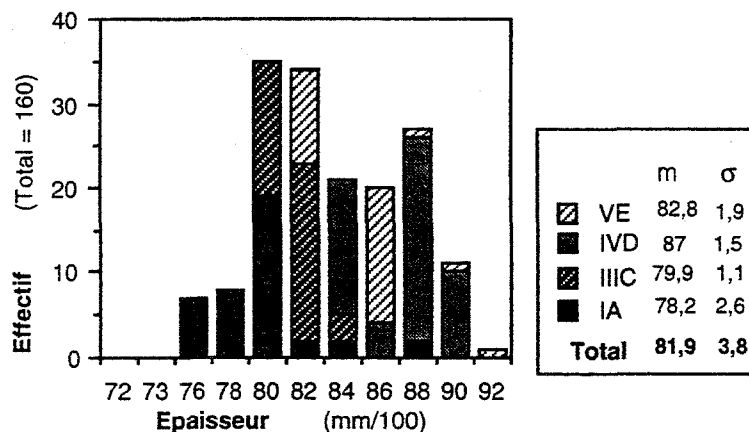


Fig 4 : Distribution de l'épaisseur des différents échantillons

Sur la membrane prélevée, 160 mesures d'épaisseur ont été réalisées dans des points localisés dans les zones exposées aux UV (IA et IIIC) et dans celles recouvertes par le dépôt (IVD et VE). L'épaisseur moyenne est de 0,82 mm (figure 4) avec une dispersion relativement importante. En l'absence de données sur l'épaisseur de la membrane d'origine, il est difficile de tirer des conclusions quant à l'évolution de celle-ci dans le temps. Néanmoins, l'examen de la répartition de l'épaisseur montre clairement que la différence d'épaisseur entre les zones exposées aux UV et celles couvertes, est de l'ordre de 10 %. Compte tenu des résultats expérimentaux de l'EPA (Doc. EPA/600/2-88/052, 1988), qui ont montré que l'épaisseur (et le poids) d'une géomembrane PVC diminue avec les expositions aux UV, et augmente avec l'exposition aux lixiviats, on peut supposer que la valeur de référence est située entre ces deux extrêmes (zones exposées/zones couvertes). Ainsi, on peut estimer grossièrement que **l'épaisseur de la géomembrane a varié dans une plage de  $\pm 5\%$  en 15 ans.**

#### 3.2 Analyses mécaniques et chimiques de la membrane

##### 3.2.1 Analyse des propriétés mécaniques de la membrane et des soudures

Les soudures ont été testées au laboratoire. Des essais représentatifs ont été menés, selon la norme NF T-54112 sur des échantillons proches des points de prélèvement déjà cités.

Les résultats montrent que les soudures ont remarquablement résisté. Le facteur de qualité obtenu est voisin de 85% en ce qui concerne les valeurs moyennes.

Les prélèvements de membrane ont aussi fait l'objet d'essais de traction (norme ASTM D412), avec des éprouvettes de type H1 et une vitesse de traction de 50 mm/min. L'objet de ces essais était de déterminer des comportements mécaniques différents entre les prélèvements. A titre indicatif, il a été précisé le module apparent à l'origine de chaque échantillon.

##### 3.2.2 Analyses chimiques de la membrane

Le vieillissement des polymères se traduit par des ruptures des chaînes moléculaires qui peuvent être partiellement suivies de recombinaisons (réticulation). Ce phénomène de dégradation se produit essentiellement sous l'action des UV. En parallèle à ce phénomène, le plastifiant contenu dans la géomembrane PVC peut avoir été extrait en partie par les solides ou liquides avec lesquels il a été en contact pendant sa période d'utilisation. On comprend donc l'intérêt de suivre d'une part l'évolution des masses moléculaires, et d'autre part le taux de plastifiant.

##### Chromatographie par perméation de gel (GPC)

Cette technique permet d'obtenir la courbe de répartition des masses à partir desquels sont déduits  $M_n$  et  $M_w$ , respectivement les masses moléculaires moyennes en nombre et en volume.  $M_w$  présente un intérêt

particulier car cet indice est très sensible aux fortes masses. Une baisse de  $M_w$  caractérise ainsi une coupure des chaînes moléculaires.

#### Indice de viscosité-Kwert

La mesure de la viscosité en solution est effectuée selon la norme NF T 51.013. A partir de l'indice de viscosité, une table normalisée fournit le Kwert qui est généralement en relation étroite avec  $M_w$ . Une diminution du Kwert peut donc être interprétée comme une dégradation des chaînes moléculaires.

#### Déshydrochloruration (DHC) à 180°C selon la norme ISO 182-2

Ce test analytique permet la caractérisation de la dégradation des chaînes. Pour cela, on détermine la tendance des compositions à base d'homopolymères et de copolymères du PVC à dégager du HCl et éventuellement d'autres produits acides.

#### Extraction

L'extraction permet de déterminer le taux de plastifiants contenus dans les échantillons de géomembrane PVC. Pour cela, on réalise une extraction au SOXHLET à l'aide d'un solvant tétrachlorure de carbone ( $CCl_4$ )/méthanol ( $CH_3OH$ ) dans les proportions azéotropiques, pendant 15 heures.

### 3.3 Analyse des résultats et interprétation

Référence de l'échantillon	Essais mécaniques			Extraction ( %)	DHC (minutes)	Masses moléculaires		
	Module apparent (MPa)	Rupture				K Wert	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>
		Contrainte (MPa)	Allongement relatif (%)					
I A	270	24	230	26,7	13	63,5	41700	122400
II B	240	22,5	130	27,2	12	63	41500	130000
III C	273	24,5	140	25,8	12	64,1	34000	122300
IV D	417	26,5	170	26,6	22	64,9	33800	134600
V E	895	29	150	23,2	32	66,9	43800	134200
VI F	2370	32	4,5	19,7	4			

#### **Analyse des résultats**

De l'échantillon VE vers l'échantillon IA : on peut faire l'hypothèse d'une dégradation croissante due aux U.V. Celle-ci a entraîné une coupure des chaînes moléculaires. Ce phénomène est décrit, dans les analyses chimiques, par la baisse de  $K_{wert}$ , la diminution de  $M_w$  et des temps de stabilité obtenus par DHC. Lors des essais mécaniques, ce phénomène se retrouve dans les baisses simultanées du module et de la contrainte à la rupture.

On peut aussi supposer que parallèlement au phénomène de dégradation par les UV, le contact avec les boues de décantation a provoqué une extraction progressive du plastifiant. Cette diminution du taux de plastifiant demeure cependant faible comme en témoignent conjointement les faibles variations des taux d'extrait et celles du taux d'allongement relatif à la rupture.

L'interprétation des résultats concernant l'échantillon VI F doit être faite à part. L'effet de l'élimination du plastifiant semble être dans ce cas largement prépondérant par rapport au phénomène de coupures de chaînes qui a toutefois augmenté par rapport aux autres échantillons. C'est ainsi que le temps de stabilité obtenu en DHC est très sensiblement inférieur au temps obtenu avec les autres échantillons. L'élimination de plastifiant se retrouve quant à elle par les hausses du module apparent, de la contrainte à la rupture et la baisse de l'allongement relatif. On peut de plus supposer que les ruptures des chaînes se sont accompagnées d'une réticulation importante.

### 4 CONCLUSIONS ET DÉVELOPPEMENTS

L'étude au laboratoire permet d'obtenir des résultats très intéressants sur le vieillissement de la membrane en PVC. L'absence de données sur la géomembrane d'origine ne permet pas de lever toute incertitude concernant les hypothèses sur le vieillissement des échantillons analysés. Toutefois, nous continuons notre recherche auprès des fabricants de tels produits. Nous poursuivons de plus des études sur la structure microscopique des échantillons les plus dégradés pour déterminer les causes exactes des modifications de leurs caractéristiques.

## 1 - SITE DESCRIPTION

### 1.1 - History

The site is located in the south of France. The company created in the XIXth century, stopped its activity since five years. Its main activity was the manufacturing of chemical fertilizers. The different manufacturing process used big quantities of water. From 1979, was designed a tailings basin in order to recycle water in the process, leaving essentially dry tailings in the basin.

### 1.2 - Description of the basin

Two adjacent basins were designed in the site. The lining system was constituted by a PVC-P geomembrane. The geomembrane was protected against puncture, by a non-woven geotextile. A drainage system was designed at the bottom of the basin, in order to drain irrigation water coming to the surface in spring. The drainage system is made of scoria of decreasing granulométry (cf fig.1).

Samples have been removed from the site for laboratory analysis (fig.2).

The dry tailings in the basin contained different chemical products :  $C_u$ ,  $N_i$ ,  $P_b$ ,  $A_g$ ,  $A_s$ ,  $P$ ,  $NH_4^+$ ,  $CN^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , with a pH of 4,5.

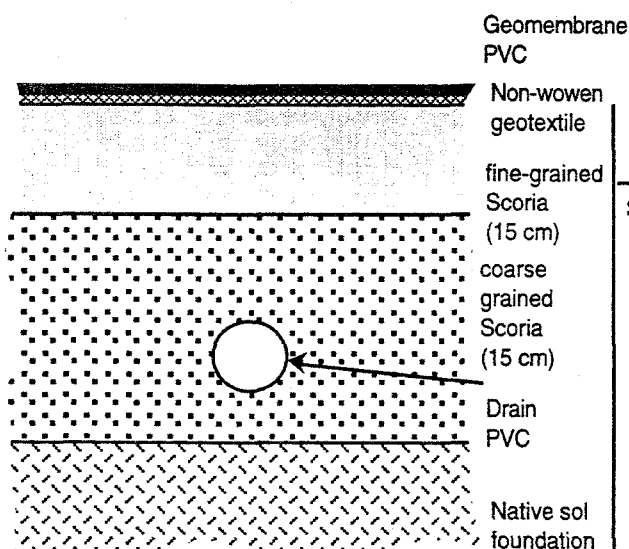


Fig. 1 : bottom cross section of the basin

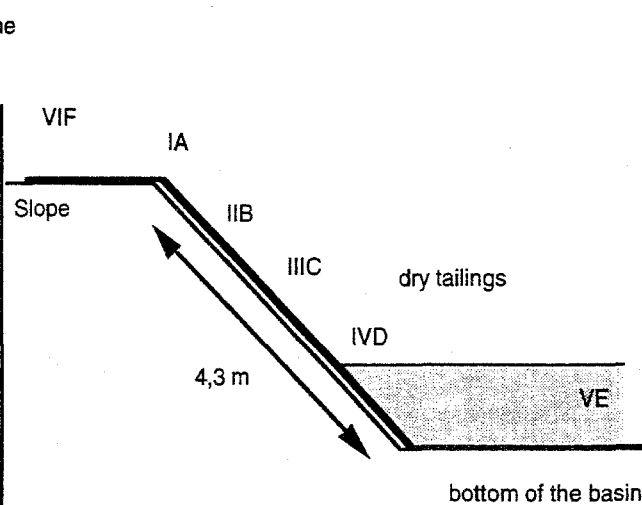


Fig. 2 cross section of the basin and identification of sampling points

## 2 - IN-SITU TESTS

### 2.1 - Description of the geomembrane and seam testing

Globally the geomembrane suffered from the renunciation of the site since 5 years. Several areas were torn by the wind and vandalism acts. A part of the bottom of the basin was cleared in order to examine full strips, laying over all the basin.

In this cleaned part, where the geomembrane remained protected, several failures were observed : the geomembrane has been punctured by gravels of 15 to 15 mm diameter present over the fine-grained scoria. Also, local tearing occurred by footprints in the scoria layer during its laying. The seams have been tested by the vacuum box. There was no apparent leachate, except in the locations where the membrane is punctured.

### 2.2 - In-situ strain measurements

Strain measurements of the geomembrane were carried out in-situ. The method consisted to glue a strain gage and cut the membrane around it (stress-relief). To carry out these tests, three strips were selected over the slope of the basin. The measurement values on the "vertical" gages (top-bottom direction) are scattered with an average of 0,4 mm elongation for a length of 1 m. The values measured in "horizontal" gages were low in the central strip in comparison to the others.

Globally, those very low measured strains, could be explained by the fact that the membrane was submitted to a small mechanical stress.

### 3 - LABORATORY ANALYSIS

#### 3.1 - Thickness analysis of the geomembrane

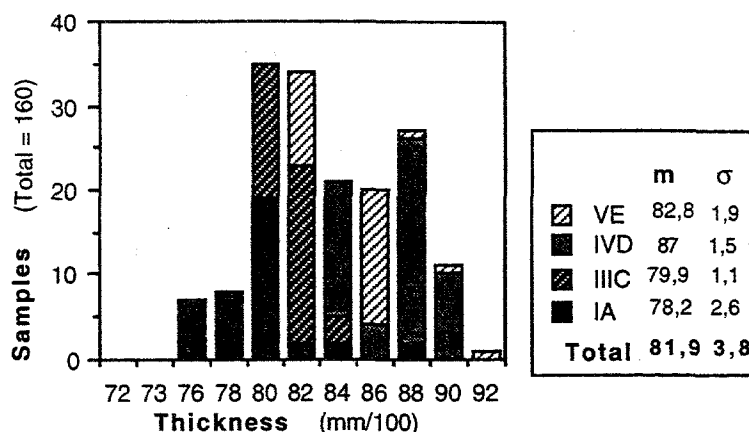


Fig 4 : Distribution of thickness

On the sampled geomembrane, 160 measurements of the thickness were carried out in the points located in the zones exposed to UV (IA and IIIC) and in those covered by the tailings (IVD and VE). The average thickness is 0,82 mm with a relatively high variation ( $= 0,04$ ). Without data about the original geomembrane, it is difficult to give accurate conclusions on the absolute evolution in time of the thickness. However, the investigation of the distribution of thicknesses, shows clearly that there is a difference of 10 % between the thickness measured in areas exposed to UV and covered by a tailings. Taking into account the experimental results of EPA (Doc. EPA/600/2-88/052, 1988), showing that the thickness of a PVC geomembrane decreases with UV exposition and increases when exposed to liquids, we can suggest that the reference thickness is between the two extremes (exposed to UV/covered). Thus, we can estimate approximately that **the thickness of the PVC geomembrane varied in a range of 5 % during 15 years.**

#### 3.2 - Mechanical and chemical analysis of the geomembrane

##### 3.2.1 Mechanical properties of the geomembranes and the seams

Mechanical tests were carried out on the sampled seams in different locations, referenced above. The standard method used is NF T-54112.

The results show that the seams has remarkably resisted. The average quality factor obtained is about 85 %. Mechanical tests were also carried out on geomembrane samples. The standard method used is ASTM D412, with III sample shape and a 50 mm/min tension speed. The objective of these tests were to determine if there is a different behavior between exposed and protected samples.

##### 3.2.2 - Chemical analysis of the geomembrane

The aging of polymers induce ruptures in molecular chains, wish may partially followed by reticulation. This degradation mechanism is caused essentially by the exposition to UV. In conjunction to this mechanism, the plasticizer contained in the PVC geomembrane may be extracted by liquids or solids wish were in contact during the service. Thus, there is a high interest in following the evolution of molecular weight and plasticizers rate.

##### Gel Permeation Chromatography (GPC)

This method allow to determine the molecular weight distribution, from wish is obtained the weight average (Mn) and the number average (Mw). Mw is particularly interesting index, it is sensitive to high weights. When Mw decrease, it characterize a rupture in molecular chains.

##### Viscosity index, $K_{wert}$

The viscosity index is measured according to the standard NF 51013. From the viscosity index, a table give the  $K_{wert}$ , wish is generally correlated to Mw. thus,  $K_{wert}$  decrease, it corresponds to a rupture in molecular chains.

##### (DHC), according to the standard ISO 182-2 at 180°.

This analytical test allow characterization of the degradation of the chains. For this, we determine the tendency of the PVC homopolymers and copolymers components to give off HCl and eventually other acids.

### Extraction

The extraction allows to determine the plasticizers rate in the PVC geomembrane. The extraction is performed with SOXHLET using a CCl<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>OH solvent (carbon tetrachloride/methanol), in azeotropic proportions during 15 hours.

### 3.3 - Analysis and interpretation of the results

Reference of the sample	mechanical tests			Extractables (%)	DHC (minutes)	molecular weights		
	apparent module (MPa)	break				K Wert	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>
		Stress (MPa)	relative elongation (%)					
IA	270	24	230	26,7	13	63,5	41700	122400
IIB	240	22,5	130	27,2	12	63	41500	130000
IIIC	273	24,5	140	25,8	12	64,1	34000	122300
IVD	417	26,5	170	26,6	22	64,9	33800	134600
VE	895	29	150	23,2	32	66,9	43800	134200
VIF	2370	32	4.5	19.7	4			

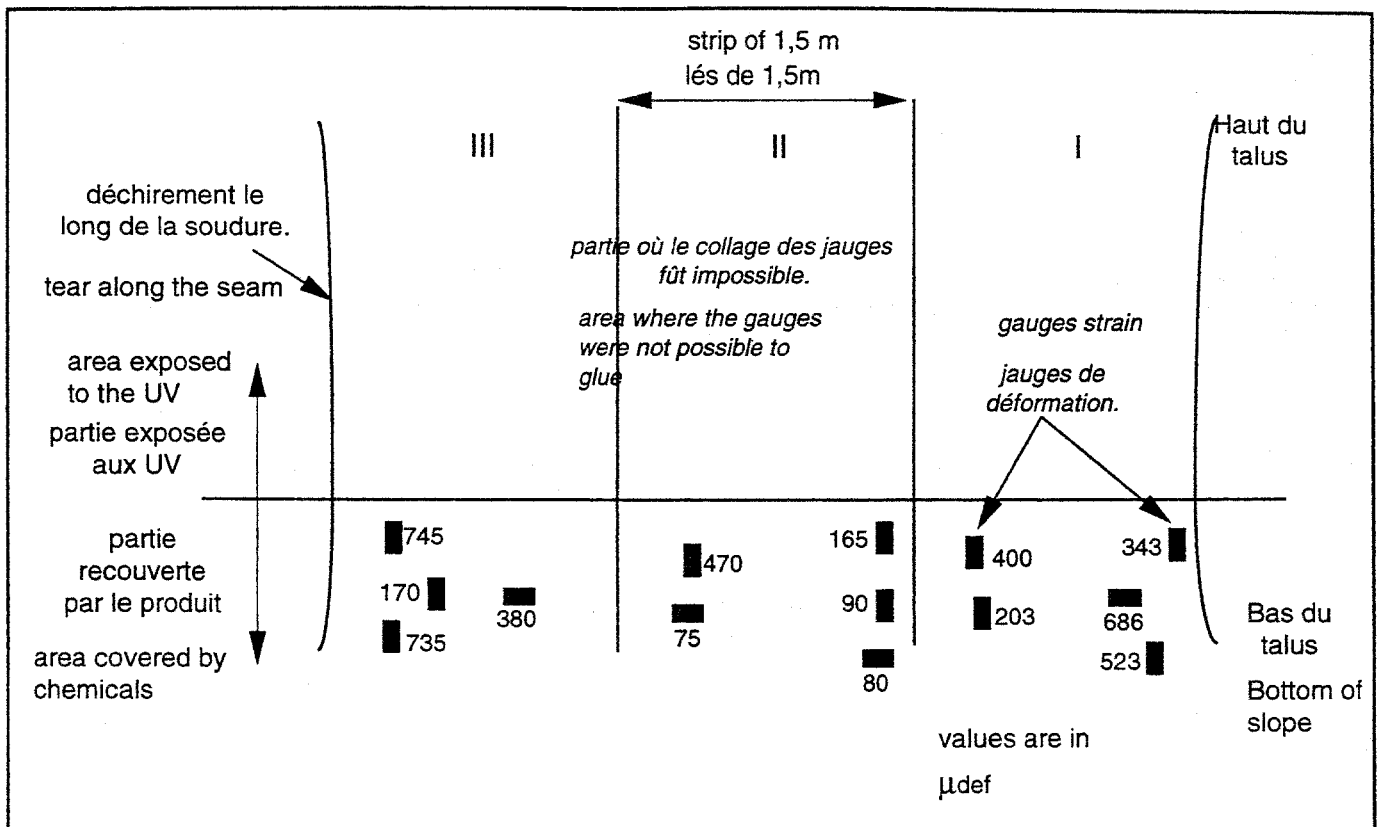
From the VE sample to the IA sample : we can make the assumption of an increased degradation due to UV exposure. It conducts to a failure in molecular chains. This is described in chemical analysis, by a drop in Kwert, Mw and the DHC time stability. Mechanical tests, show a simultaneous drop in the module and the stress at break.

We can also make the assumption that in parallel to the degradation by UV, the contact with the tailing caused a progressive extraction of the plasticizers. However, this decreasing of the plasticizers rate, remain very low as shown by the values of extractables and the relative elongation at break.

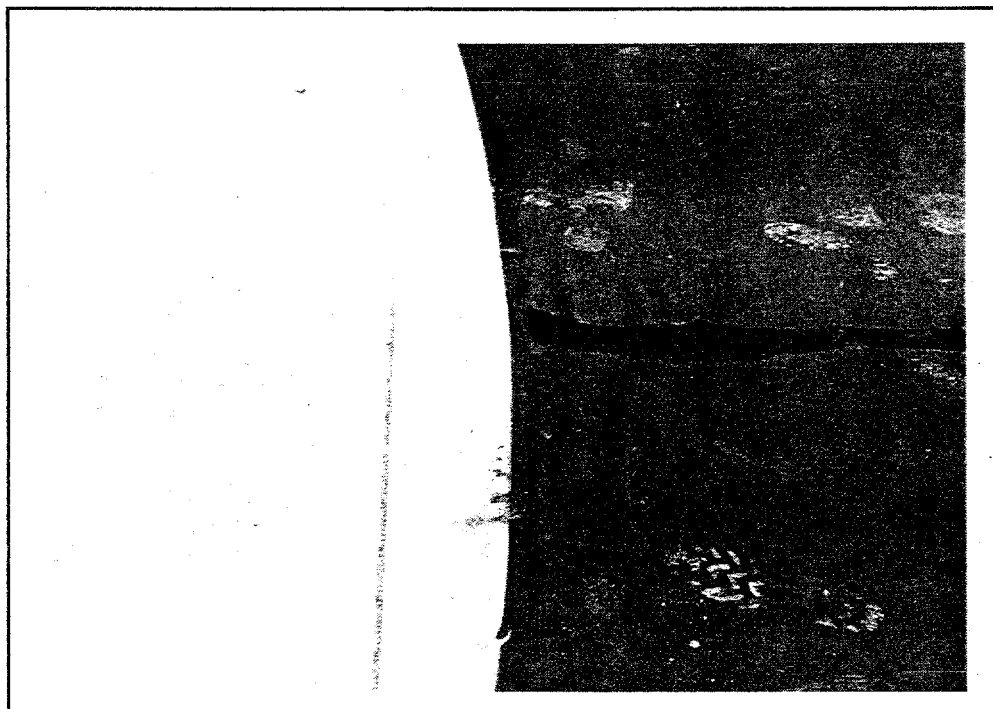
The results of the VIF sample are to be considered as a special case. The effect of the elimination of the plasticizers is preponderant in comparison to the failure of chains, even if it increased compared to the other samples. The DHC stability time is relatively very small. The elimination of the plasticizers is shown by the increase in the apparent modulus and the stress at break, and the drop of the elongation. We can also suppose that the ruptures of the chains was accompanied by important reticulation.

## 4 - CONCLUSION AND DEVELOPMENTS

Laboratory studies allow to obtain interesting results concerning the aging of the PVC geomembrane. Le lack of the original membrane prevent to be sure of the hypothesis made on the aging of the analysed samples. However, we keep on searching the original product by the producers of such membranes. Also, we are going on studing the microscopic structure of the most degraded samples, in order to explain the changing of their characteristics.



**Figure 3 :** Mesures de déformations in-situ. Disposition des jauges et valeurs enregistrées  
*In-situ measures of deformation. Gauges configuration and registreted values*

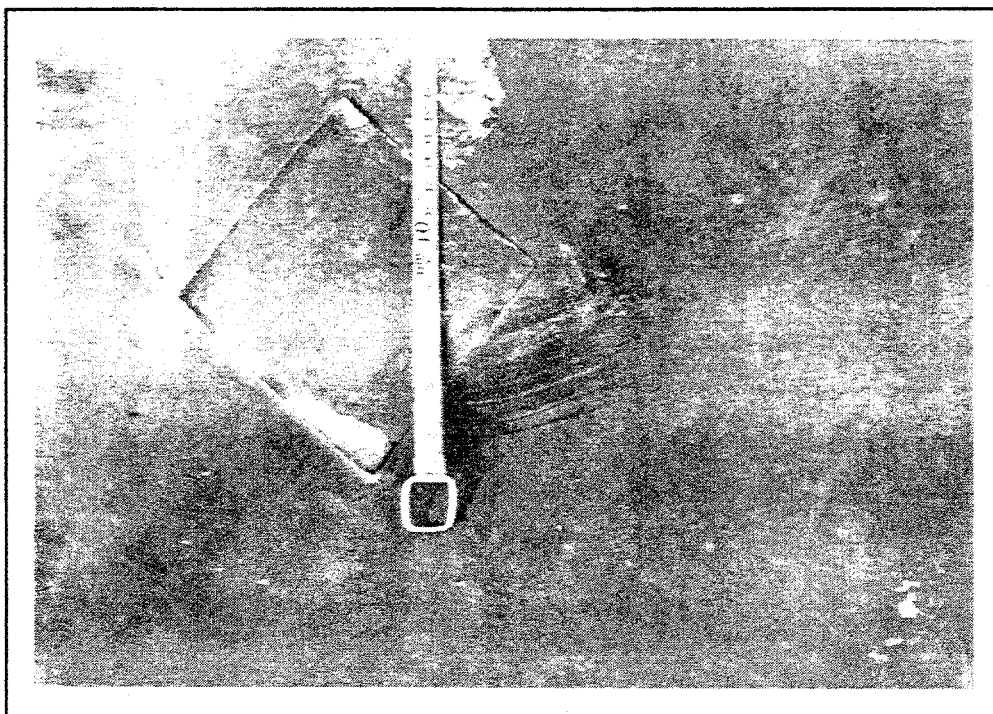


**Photo 1 :** Lés de géomembrane sous contraintes  
*Strip of geomembrane under strain*





**Photo 2 :** Vue du fond de bassin  
*View of the bottom of the basin*



**Photo 3 :** Rustine de réparation de la géomembrane  
*Repair of the geomembrane*